



TITLE:

Photochemical Rearrangement and Addition Reactions - Synthetic Applications(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Okada, Taiichi

CITATION:

Okada, Taiichi. Photochemical Rearrangement and Addition Reactions - Synthetic Applications. 京都大学, 1970, 工学博士

ISSUE DATE:

1970-05-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213384>

RIGHT:

氏 名	岡 田 泰 一
	おか だ たい いち
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 209 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 45 年 5 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 工 業 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Photochemical Rearrangement and Addition Reactions —Synthetic Applications— (光化学転位および付加反応の合成的応用に関する研究)

論文調査委員 (主 査) 教 授 野 崎 一 教 授 穴 戸 圭 一 教 授 松 浦 輝 男

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は光化学転位および付加反応の合成的応用に関する研究と題し、7章より成っている。

第1章は緒論であって、著者が研究に着手した動機とその背景とを述べ、ついで成果の概要をとりまとめてある。有機光化学の開発に伴ない、有機合成の手法が格段に強化、拡張され、在来の方法では企及し得なかった合成が簡便、容易に達成されようとする機運にあることを指摘している。著者は合成的応用を目指して新反応の開拓にとりくみ、いくつか注目すべき成果を挙げるに至ったものである。

第2章ではエノール化し得ない β ジケトンの照射下における挙動、とくに新規分子内転位反応が述べられている。 β ジケトンのエノール体についてはすでに研究があってエノール二重結合への付加反応が報告されている。1,3-シクロヘキサジオンの2,2-ジアルキル置換体は構造上エノール化し得ない β -ジケトンであるが、これが光照射により、ほぼ定量的収率で、エキソ二重結合をもつエノール δ ラクトンに異性化することを見いだしている。公知の酸触媒により対応する δ ケト酸をラクトン化させると、つねにエンド二重結合をもつエノール δ ラクトンが優先して生成するのに、光化学的転位ではエンド異性体が痕跡しか副生しないのが大きな特徴である。さらにケト基のひとつを側鎖にもつ非エノール化 β ジケトン体、2-アセチル-2-メチルシクロヘキサノンの光分解ではいわゆる Norrish II 型解裂によって6員環が開き、鎖状不飽和 β ジケトンである3-メチル-7-オクタン-2,4-ジオンに異性化するという新事実が発見された。またこれら光反応の光源、溶媒効果などを検討した結果、 β ジケトンの $n \pi^*$ 三重項状態が原因となって反応が進むと結論し、この間の消息を質量スペクトル的にも調べている。

第3章は同じくエノール化し得ない β ジケトンでありながら、カルボニル基双方と共役するシクロプロパン環をもつ系について光化学を検討したものである。ビスシクロ〔3.1.0〕ヘキサノ-2,4-ジオンの光照射では定量的に上と同様の分子内転位がおこり、シクロプロパン環はそのまま保持されたエノール・ラクトンが生成する。これと対照的に6,6-ジメチルスピロ〔2.5〕オクタン-4,8-ジオンのエタノール溶液の照射ではシクロプロパン環の開裂だけが選択的におこって、ベンゾフラン型異性体やジメドン・アセト

アルデヒド縮合体などが生成することが判った。後者はエチレンの脱離によって生じたカルベン体が三重項的にエタノールから水素を奪ってジメドンとなり、溶媒酸化体であるアセトアルデヒドと結びついたものである。

第4章には芳香族スルホン酸アニリド類の光照射において、N—S結合の解裂を伴ない Fries 転位型の異性化がおこってパラアミノジアリールスルホンが生成するという新反応が述べられている。収率を改善するための試みは十分成功したとはいえないが、この反応ではフェノール・エステルの場合と同様、異分子間の交錯反応が見られない反面、オルト転位体のないのが特徴である。

以上の分子内光転位反応にひきつづき、論文の後半では光照射下に進行する分子間の新しい付加反応がいくつか報告されている。

第5章はベンゾフェノンとエナミンとの光反応をとりあつかっており、たんに二重結合同志の付加による3-アミノオキサンの生成のほか、エナミンのアリル位への攻撃が認められた。これによりエナミンのもととなるケトン体のβ炭素にジフェニルヒドロキシメチル化がおこった縮合体がとり出されている。3-アミノオキサン体は本反応によってはじめて作り出されたものであり、また環状ケトンのβ位におけるベンゾフェノンのアルドール付加体なるものも、熱反応ではまったく前例を見ない縮合体である。

第6章は従来研究の乏しかったC=N二重結合の光化学に関するもので、N-アシルジフェニルケチミンのアルコール中での光照射により、C=N二重結合が定量的に水素化されてN-アシルベンズヒドリルアミンを生じるという新反応が記されている。この反応の機構を追求するため、ピペリレン、ジフェニルジスルフィド、トランス・アネトールなどの共存下の反応を詳しく検討している。その結果、分子内化学増感という新しい考え方を提唱し、合理的な解釈をくだした。つまりN-アシル基のカルボニル基がまず $n \rightarrow \pi^*$ 励起される。三重項状態においてその酸素原子が溶媒から水素をひきぬく。結局C=N—C=O系の末端炭素も水素化されて、1,4-付加の形になる。最後にケト・エノール型変換により形式上C=N結合の水素化が完結する。トランス・アネトール共存下にみられる諸現象もこうした考え方に立脚して妥当な説明を加えることができると述べられている。

最後に第7章では二、三のオキシム・ベンゾアートの光反応が報告されている。この種化合物は形式上エノール・エステルのアザ体になるが、光化学的にはまったく異なる挙動を示す。それはN—O結合の解裂がすべてに優先するため、その結果生じるC=N・ラジカル、ベンゾイルオキシ・ラジカルに基因する各種生成物が単離確認されており、エノール・エステルの場合にみるような分子内転位はおこらないことが認められた。

論文審査の結果の要旨

有機化合物が光を吸収して励起状態になると、波長400 nmの光のとき71.5 kcal/molのエネルギーを蓄えることになる。これを化学反応に消費するときは従来の熱反応にみられない特異な有機反応を招来するわけで、有機光反応の開発は世界的に非常な隆盛をみている現状である。

著者は有機光反応を合成に応用する目的で、有機化合物の光化学的挙動を広範囲に観察し、数多くの新知見を得たのであるが、分子内転位の分野ではつぎの3点が重要である。

エノール化し得ない β ジケトンたとえば1,3-シクロヘキサジオンの2,2-ジアシル体が光照射により定量的にエキソ二重結合をもつエノール δ ラクトンに異性化することを見いだした。

このケトン基に共役してシクロプロパン環が存在するとき、ビスクロ〔3.1.0〕ヘキサ-2,4-ジオンではシクロプロパン環を保持してエノール・ラクトンに異性化するが、6,6-ジメチルスピロ〔2.5〕オクタン-4,8-ジオンではもっぱらシクロプロパン環の開裂がおこることを明らかにした。

芳香族スルホンアニリドが光照射によって分子内転位し、パラアミノジアリールスルホンに異性化するという新事実を発見した。

一方、分子間の反応について得られた新知見の主なものはつぎのとおりである。

ベンゾフェノンとエナミンとの光化学反応をはじめて検討し、3-アミノオキサタン体を得る道を開くとともに、エナミンの基礎となるケトン体の β 炭素でベンゾフェノンがアルドール付加した形の縮合体を得ている。

N-アシルジフェニルケチミンのアルコール中での光照射では高収率をもってC=N結合の水素化が進行することを認め、分子内化学増感を仮定して説明した。この考えはそののち各国研究者の支持するところとなっている。

芳香族オキシムベンゾアートの光分解における興味深いラジカル反応の経路を明らかにした。

なおこれらの研究を通じ、イミノ基の光化学に先鞭をつけた点も特筆すべきところであろう。要するに本論文にもられたいくつかの新知見は現に活発な発展を遂げつつある有機光化学の分野に貴重な貢献をもたらしたものであって、今すぐ実用に役立つとはいえないが、将来における応用の基礎を開いた功績は大きく、学術上、工業上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。